

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXVII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2014. november 3-5.

Szerkesztették:

Bohner Báborka és Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

ISBN

978-963-9970-53-3

GYÖKTRANSZFER ANYAGOK HATÁSA A FENOL VUV-FOTOLÍZISÉRE N₂O JELENLÉTÉBEN

Náfrádi Máté¹, Kozmér Zsuzsanna¹, Dr. Alapi Tünde^{1,2}, Dr. Dombi András¹

¹SZTE, TTIK, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.

²SZTE, TTIK, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 szeged, Dóm tér 7.

ÖSSZEFOGLALÓ

A vizek bizonyos szerves szennyezői a jelenleg használt víztisztítási technológiákkal nehezen vagy egyáltalán nem lebonthatóak, ezért szükséges új, kiegészítő technológiák kifejlesztése. Ilyen lehetséges módszerek a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, például az általam alkalmazott vákuum-ultraibolya (VUV) fotolízis. Ennek során egy Xe excimer lámpával ($\lambda_{\text{max}}=172$ nm) besugározva a vizes oldatokat, a víz homolitikus bontását idézhetjük elő ($\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \cdot\text{H}$ és $\cdot\text{OH}$), és az így keletkezett primer gyökök a modellszennyezővel (fenollal) történő reakcióit vizsgálhatjuk, esetemben különböző típusú gyöktranszfer anyagok jelenlétében.

A kísérleteim során 10^{-4} mol dm⁻³ koncentrációjú fenololdatot sugároztam be VUV-fotonokkal oldott dinitrogén-oxid jelenlétében. A dinitrogén-oxid hatására a $\cdot\text{H}$ átalakul reaktív $\cdot\text{OH}$ -ké. A $\cdot\text{OH}$ csapdázására 0,500; 0,050 és 0,001 mol dm⁻³ koncentrációban *tert*-butanol, hangyasavat vagy nátrium-formiátot használtam. A keletkező gyökök mennyiségére és minőségére a fenol bomlási sebességének folyadékkromatográfiás elválasztással való nyomon követése alapján, illetve a keletkező H₂O₂ koncentrációjának mérése alapján következtettem.

N₂O jelenlétében a fenol bomlásáért elsősorban a $\cdot\text{OH}$ -ök felelősek, így jelenlétében jelentősen megnőtt a bomlási sebesség. Az általam alkalmazott három féle gyöktranszfer a fenol bomlását elsősorban a $\cdot\text{OH}$ -ök mennyiségének csökkentésével gátolta, kevésbé reaktív gyököket képezve azokkal, így lassítva a bomlást. A hangyasav és a Na-formiát jóval hatékonyabban gátolják a fenol bomlását és a H₂O₂ képződését, mint a *tert*-butanol, illetve jelentősen befolyásolják a rendszer pH-ját. A Na-formiát nagy feleslegben a rendszerhez adva nagy pH-t okoz és szinte teljesen képes leblokkolni a fenol bomlását, illetve a H₂O₂ képződését.

BEVEZETÉS

A víztisztítás általános eljárásai, a szűrési, ülepítési, és biotechnológiai módszerek nem képesek minden típusú szennyező, illetve bizonyos koncentrációban jelen lévő szennyezők eltávolítására. Ezen eljárásokhoz kiegészítő módszerek lehetnek a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások.

Ezen módszerek közös jellemzője, hogy a szerves szennyezők bontását különböző reaktív szabad gyökökkel (hidroxilgyökök ($\cdot\text{OH}$), hidrogén atom/hidratált elektron ($\text{H}^\bullet/\text{e}_{\text{aq}}^-$), hidroperoxilgyökök/szuperoxid gyökion ($\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$)) végzik. A primer gyökök közül a legfontosabb a $\cdot\text{OH}$, mivel ennek a reaktivitása a legnagyobb általában a különböző szerves és szervetlen molekulákkal szemben. A VUV-fotolízis során 200 nm-nél kisebb

hullámhosszúságú fotonokkal sugározzuk be a vízmolekulát, amely ennek hatására homolitikusan bomlik.



A VUV-fotolízis során elsősorban $\text{}^\bullet\text{OH}$ és H^\bullet keletkezik (e_{aq}^- -ok csak kis koncentrációban), ezek rekombinációja erősen kedvezményezett az ún. „kalitka-effektus” miatt.

A kísérleteim során a fenol, mint hatóanyag modellmolekula VUV-fotolízisért vizsgáltam, mivel számos környezeti szennyezőhöz hasonlóan nehezen lebontható aromás gyűrűt, valamint a gyűrűhöz kapcsolódva szubsztituenst tartalmaz, így a fenol bontásának mechanizmusából következtethetünk más, bonyolultabb szerkezetű molekulák reakcióira.

Annak érdekében, hogy a modellmolekula bontásának vizsgálata jobban követhető legyen, különböző adalékanyagokat, úgynevezett gyöktranszfereket adtunk a rendszerhez. Ezek olyan anyagok, melyek versengenek a vízből képződött reaktív primer gyökökért, lelassítva a modellmolekula bontási sebességét és így utalva az egyes gyökök fontosságára. A méréseim során *terc*-butanolt, hangyasavat és nátrium-formiátot használtam gyöktranszferként, illetve dinitrogén-oxidot (N_2O) a H^\bullet -ök $\text{}^\bullet\text{OH}$ -ké alakításához.

FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ANALITIKAI MÓDSZEREK

A kísérleteim során minden alkalommal szilárd fenolból nagy tisztaságú vízzel készített, 0,0001 M koncentrációjú oldatot vizsgáltam. Minden esetben nagy tisztaságú dinitrogén-oxid (N_2O) gázt buborékolttam át a rendszeren, a gázzal való telítését a mérés kezdete előtt 10 perccel elkezdtem, és a kísérlet befejezéséig folytattam, 600 cm^3 /perc áramlási sebességgel. A tervezett kísérlettől függően az oldatok tartalmaztak a fenolhoz képes tízszeres (0,0010 M), ötszázszoros (0,0500 M), vagy ötezerszeres (0,5000 M) koncentrációban *terc*-butanolt, hangyasavat vagy nátrium-formiátot.

A 250 cm^3 oldatot egy termosztált (25°C) recirkulációs rendszerben vizsgáltam különböző körülmények között, folyamatos VUV-fénnyel való besugárzás mellett (20 W-os teljesítményű Xe excimer lámpa).

Egy diódasoros UV-detektorral rendelkező HPLC-berendezést használtam a fenol bomlásának vizsgálatához, melyben egy fordított fázisú C-18 kolonnát alkalmaztam (eluens: 65 % MILLI-Q és 35% metanol).

A bontási folyamatok során keletkezett hidrogén-peroxid (H_2O_2) koncentrációjának változásait a Merck cég által gyártott speciális teszttel követtem nyomon. A mérés alapját képező H_2O_2 okozta redukciós folyamat ($\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$), majd komplexképzés (Cu(I) -fenantrolin) teszi lehetővé a peroxidképződés vizsgálatát, melyet spektrofotometriásan 455 nm-en történő fényelnyelés méréssel végeztem.

EREDMÉNYEK

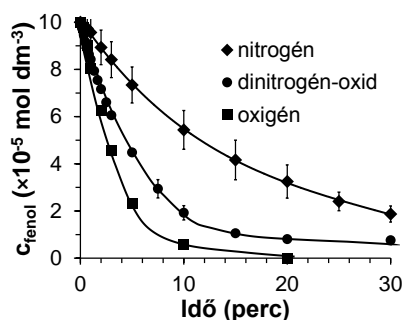
Dinitrogén-oxid hatása

A N_2O képes elreagálni a víz VUV-fotolízise során első lépésben keletkező primer részecskék közül a e_{aq}^- -okkal és a H^\bullet -kal. Mindkét reakció során ezek a primer részecskék átkonvertálódnak a nagy reaktivitású $\text{}^\bullet\text{OH}$ -ké.



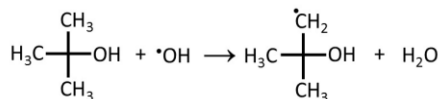
Az inert nitrogén gázzal ellentétben mind a N_2O , mind az O_2 jelentősen lecsökkenti a primer gyökök rekombinációjának valószínűségét azért, hogy elreagálnak a $\cdot\text{H}$ -al és a e_{aq}^- -al, utat engedve a $\cdot\text{OH}$ -ök feldúsulásának. Ennek egyik eredménye a fenol bomlássebességének megnövekedése (1. ábra). A N_2O esetében $\cdot\text{H}/e_{\text{aq}}^-$ -nal végbemenő reakciók során a nagy reaktivitású $\cdot\text{OH}$ -ök képződnek, míg O_2 jelenlétében nagy koncentrációban kis reaktivitású peroxil-típusú gyökök ($\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$, $\text{ROO}\cdot$) képződnek, melyek szintén nagymértékben megnövelik a rendszer gyökkészletét és így a bomlási sebességet.

1. ábra: Fenol bomlási sebessége N_2 , N_2O és O_2 jelenlétében



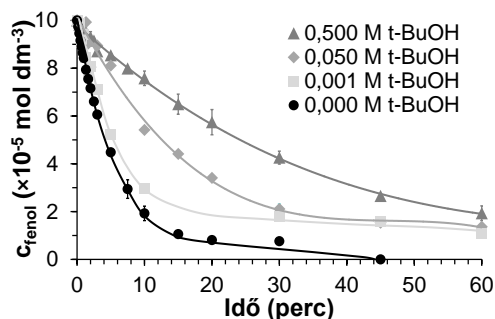
Terc-butanol hatása

A *terc*-butanolt (*t*-BuOH) elsősorban $\cdot\text{OH}$ -gyökfogóként, másodsorban az alkoholok gyökös folyamatokra gyakorolt hatásának a modellezésére használtam. A *t*-BuOH és $\cdot\text{OH}$ reakciója során keletkező széncentrumú gyök kis reaktivitású, így nem járul hozzá nagymértékben a modellvegyület bontásához.



$$k_5 = 6,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} [4]$$

2. ábra: *t*-BuOH hatása a fenol bomlási sebességére VUV-fotolízis során



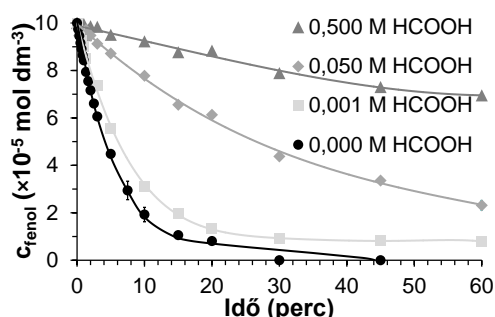
A fenololdathoz hozzáadott *t*-BuOH minden koncentrációban csökkentette a fenol bontásának hatékonyságát (2. ábra), ennek oka, hogy a *t*-BuOH nagy reakciósebességi együtthatóval elreagál a $\cdot\text{OH}$ -kel, ezáltal verseng a fenollal a reaktív gyökökért.

Hangyasav hatása

A hangyasav (HCOOH) gyökös reakciókban gyökfogóként viselkedik, mivel képes elreagálni $\cdot\text{OH}$ -kel és $\cdot\text{H}/e_{\text{aq}}^-$ -kel is, miközben sokkal kisebb reaktivitású formilgyököt képez. A hangyasavval nem csupán annak gyöktranszfer hatását kívántuk vizsgálni, hanem az általa okozott savas pH hatását is, melyet a sav típusú adalékanyagok okozhatnak.



3. ábra: HCOOH hatása a fenol bomlási sebességére VUV-fotólízis során



A hangyasav minden koncentrációban gátolta a fenol bomlását (3. ábra), valamivel nagyobb mértékben, mint az azonos moláris feleslegben hozzáadott *t*-BuOH. Ennek magyarázata az alkalmazott gyökfogó reakciói során lecsökkent $\cdot\text{OH}$ koncentráció és a jelenlevő gyökök kis reaktivitása.

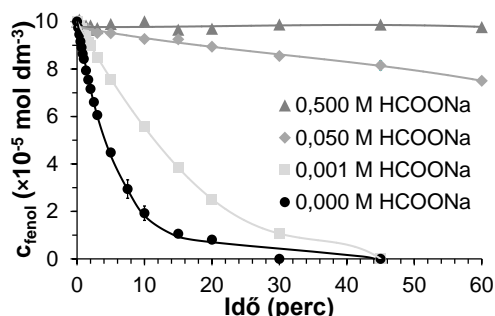
Nátrium-formiát hatása

A Na-formiát (HCOONa) szintén gyöktranszferként viselkedik, mivel nagy reakciósebességi együtthatóval képes elreagálni a vízből képződő primer részecskékkal. Segítségével modellezhető a nagy pH (pl. lúg típusú szennyezők), illetve a formiátion hatása a gyökös folyamatokra.



Az általam vizsgált háromféle gyökfogó közül a Na-formiát okozta a legnagyobb változást az adalékanyag mentes N_2O -dal telített oldatban a fenol VUV-fotólízise során. Ez a vegyület akadályozta meg a legjobban a fenol bontását (4. ábra), mivel nagymértékben lecsökkentette a reaktív $\cdot\text{OH}$ koncentrációt. Az erőteljes fenol bomlást gátló hatást felerősítheti, hogy a formiát hidrolízise által okozott erősen lúgos pH-n az oldatbeli oxigéntartalmú szerves vegyületek bomlásakor keletkező peroxil-típusú gyökök ($\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$) szinte kizárólag $\text{O}_2^{\cdot-}$ formában vannak jelen, melyek a fenollal igen kis reakciósebességi együtthatóval reagálnak, így elhanyagolható mértékben járulnak hozzá a fenol bontásához.

4. ábra: *t*-BuOH hatása a fenol bomlási sebességére VUV-fotolízis során



A Na-formiát már kis koncentrációban is jelentősen gátolja, nagy koncentrációban pedig szinte teljesen blokkolja a szerves célvegyület fotolitikus bontását.

Mindhárom általam alkalmazott gyökfogó jelenlétében csökkent a képződő H_2O_2 koncentráció az adalékanyag mentes esethez képest, mivel kevesebb olyan gyök van jelen a rendszerben, amelyek reakcióiból H_2O_2 képződhet. A növekvő gyökfogó koncentráció függvényében a keletkező H_2O_2 mennyisége arányosan csökkent.

ÖSSZEFOGLALÁS

- Különböző típusú és koncentrációjú gyöktranszfer anyagok hatását vizsgáltuk a fenol VUV-fotolízisére N_2O gáz jelenlétében.
- Az oldott N_2O gáz jelentősen felgyorsította a fenol bomlását, mivel megnövelte a reaktív $\cdot\text{OH}$ koncentrációját.
- A *tert*-butanol, a hangyasav és a nátrium-formiát egyaránt csökkentette a fenol bomlási sebességét és a H_2O_2 keletkezését.
- Növelve a gyöktranszferek koncentrációját, nagyobb mértékű bomlási sebesség csökkenés volt tapasztalható.
- A nátrium-formiát gátolta leginkább a fotolitikus folyamatokat, míg a *tert*-butanol a legkevésbé.
- A folyamatok sebességcsökkenésének fő oka mindhárom gyökfogó esetén elsősorban a $\cdot\text{OH}$ -koncentráció csökkenése.

FORRÁSOK

- [1] G. Heit, A. Neuner, P.Y. Saugy, A.M. Braun; *Journal of Physical Chemistry A* **1998** (102) 5551-5561
- [2] E. J. Hart, M. Anbar; *New York, Wiley-Interscience* **1970**
- [3] A.J. Elliot; *Radiation Physics and Chemistry* **1989** (34) 753-758
- [4] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross; *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1988** (17) 513-886